



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①0 DE 41 23 423 A 1

②1 Aktenzeichen: P 41 23 423.5  
②2 Anmeldetag: 15. 7. 91  
④3 Offenlegungstag: 21. 1. 93

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 G 77/20**  
C 08 G 77/38  
C 08 G 77/10  
C 08 L 83/07  
C 09 D 183/07  
B 05 D 5/08  
// (C08L 83/07,  
83:05)C08J 3/24

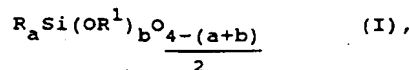
DE 41 23 423 A 1

⑦1 Anmelder:  
Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

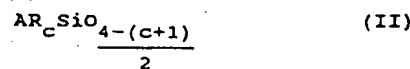
⑦2 Erfinder:  
Herzig, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 8221 Taching, DE;  
Deubzer, Bernward, Dipl.-Chem. Dr., 8263  
Burghausen, DE; Huettner, David, Dipl.-Chem. Dr.,  
Tecumseh, Mich., US

⑤4 Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere, deren Herstellung und Verwendung

⑤7 Beschrieben werden neue Alkenylgruppen aufweisende  
Siloxanopolymere, enthaltend  
(a) Siloxaneinheiten der Formel

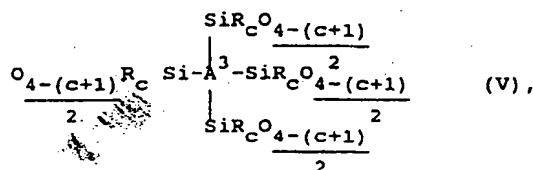
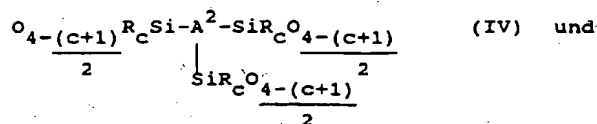
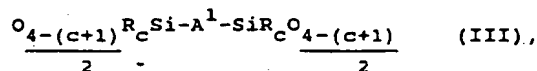


(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



und

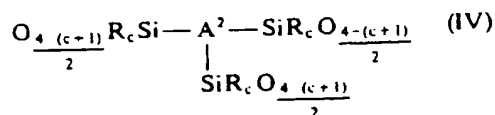
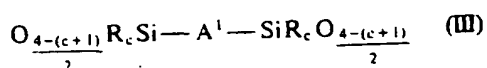
(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit,  
ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



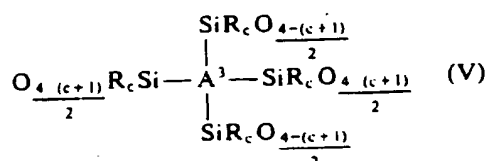
wobei R, R<sup>1</sup>, A, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, a, b und c die im Anspruch 1  
angegebene Bedeutung haben.

DE 41 23 423 A 1

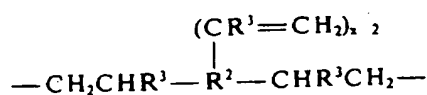
BEST AVAILABLE COPY



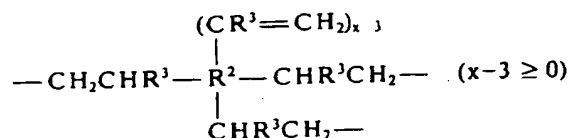
und



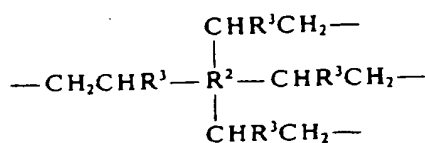
wobei R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
A<sup>1</sup> einen Rest der Formel



wobei R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
A<sup>2</sup> einen Rest der Formel



wobei R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, und  
A<sup>3</sup> einen Rest der Formel



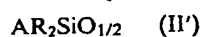
wobei R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> kein zweiwertiger oder dreiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, bedeutet.

Bevorzugt als Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere sind solche, die

(a) Siloxaneinheiten der Formel

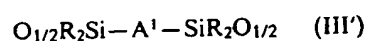


(b) je Molekül durchschnittlich mehr als eine Siloxaneinheit der Formel



und

(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



R<sup>3</sup>, ein Wasserstoffatom.

Beispiele für mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1), die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind

1,5-Hexadien,

1,7-Octadien,

1,9-Decadien,

1,11-Dodecadien,

1,13-Tetradecadien,

3,5-Dimethyl-1,6-heptadien,

3,5-Dimethyl-4-vinyl-1,6-heptadien,

1,2,4-Trivinylcyclohexan,

1,3,5-Trivinylcyclohexan,

1,4-Divinylbenzol und

1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan,

wobei 1,2,4-Trivinylcyclohexan und 1,5-Hexadien bevorzugt sind.

Beispiele für den Rest R<sup>2</sup> sind daher solche der Formel

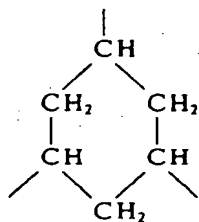
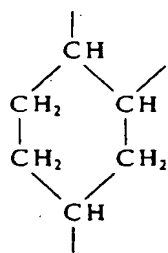
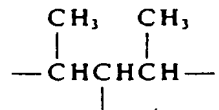
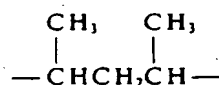
—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—

—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—

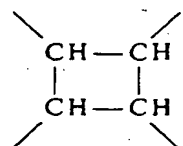
—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—

—(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>—

—(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>—



—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— und



wobei die Reste der Formel

BEST AVAILABLE COPY

chlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-dichlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid,  $\gamma$ -Picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin gemäß USA 42 92 434, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platinkomplexe gemäß EP-B 1 10 370.

Der Katalysator (3) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 50 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von organische Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 50°C bis 150°C, bevorzugt 80°C bis 120°C, durchgeführt.

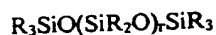
Da die mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1), z. B. 1,2,4-Trivinylcyclohexan, bei höheren Temperaturen zur Polymerisation neigt, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Radikalinhibitoren, wie 4-Methoxyphenol, 2,6-Bis(tert.butyl)-4-methylphenol, Phenothiazin, Hydrochinon oder Brenzcatechin mitverwendet werden. Die Radikalinhibitoren werden dabei vorzugsweise in Mengen von 10 bis 500 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht an organischer Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2), eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Cyclohexan.

Von den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren wird vorzugsweise überschüssige organische Verbindung (1) sowie gegebenenfalls mitverwendetes inertes organisches Lösungsmittel destillativ entfernt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere werden gegebenenfalls mit Organopolysiloxan (4) equilibriert.

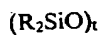
Als Organopolysiloxane (4) werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



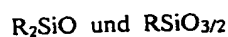
wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und s eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, cyclischen Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und t eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist, und Mischpolymerisaten aus Einheiten der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, eingesetzt.

Das Mengenverhältnis des bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxans (4) und Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren wird lediglich durch den gewünschten Anteil der Alkenylgruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung erzeugten Siloxancopolymeren und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

Bei dem gegebenenfalls durchgeführten Equilibrieren werden vorzugsweise basische Katalysatoren, welche die Equilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Tetramethylammoniumhydroxid. Bevorzugt sind Alkalihydroxide. Alkalihydroxide werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10 000 Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 500 bis 2000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von eingesetztem Alkenylgruppen aufweisendem Siloxancopolymer und eingesetztem Organopolysiloxan (4), verwendet. Die Verwendung saurer Equilibrierungskatalysatoren ist zwar möglich, jedoch nicht bevorzugt.

Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird vorzugsweise bei 100°C bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Equilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von jeweils eingesetztem Alkenylgruppen aufweisendem Siloxancopolymer und eingesetztem Organopolysiloxan (4), in mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

(c) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die gleichen Katalysatoren verwendet werden, die auch bei den bisher bekannten Zusammensetzungen zum Vernetzen von aliphatische Doppelbindungen enthaltenden Organopolysiloxanen mit Verbindungen, die Si-gebundenen Wasserstoff enthalten, zur Förderung der Vernetzung eingesetzt werden konnten. Als Bestandteil (c) werden vorzugsweise die obengenannten Katalysatoren (3) verwendet.

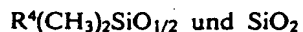
Katalysator (c) wird vorzugsweise in Mengen von 5 bis 500 Gewichts-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), insbesondere 10 bis 200 Gewichts-ppm, jeweils berechnet als elementares Platinmetall und bezogen auf das Gesamtgewicht des Siloxanopolymers (a) und Organopolysiloxans (b).

Beispiele für weitere Bestandteile, die bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mitverwendet werden können, sind die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung bei Raumtemperatur verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren (d), Mittel zur Einstellung der Trennkraft, Lösungsmittel, Haftvermittler und Pigmente.

Als Inhibitoren (d) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen alle Inhibitoren verwendet werden, die auch bisher für den gleichen Zweck verwendet werden konnten. Beispiele für Inhibitoren sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Alkylthioharnstoffe, Methylethylketoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25°C bei 1012 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung gemäß US-A 34 45 420, wie 1-Ethinylcyclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, Inhibitoren gemäß US-A 24 76 166, wie eine Mischung aus Diallylmalenat und Vinylacetat, und Inhibitoren gemäß US 45 04 645, wie Maleinsäuremonoester.

Vorzugsweise wird der Inhibitor (d) in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siloxanopolymere (a) und Organopolysiloxane (b), eingesetzt.

Beispiele für Mittel zur Einstellung der Trennkraft der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten klebrige Stoffe abweisenden Überzüge sind Siliconharze aus Einheiten der Formel



sogenannte MQ-Harze, wobei  $R^4$  ein Wasserstoffatom, ein Methylrest, ein Vinylrest oder ein Rest A (A hat die oben dafür angegebene Bedeutung) ist, und die Einheiten der Formel  $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$  gleich oder verschieden sein können. Das Verhältnis von Einheiten der Formel  $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$  zu Einheiten der Formel  $SiO_2$  beträgt vorzugsweise 0,6 bis 2. Die Siliconharze werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siloxanopolymere (a) und Organopolysiloxane (b), eingesetzt.

Die bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittel können die gleichen Lösungsmittel sein, die bei den bisher bekannten Zusammensetzungen aus Si-gebundene Vinylgruppen ausweisenden Organopolysiloxanen, Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organopolysiloxanen und die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator verwendet werden konnten. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Benzine, z. B. Alkangemische mit einem Siedebereich von 80°C bis 110°C bei 1012 mbar (abs.), n-Heptan, Benzol, Toluol und Xylole, halogenierte Alkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methylenchlorid, Trichlorethylen und Perchlorethylen, Ether, wie Di-n-butylether, Ester, wie Ethylacetat, und Ketone, wie Methylethylketon und Cyclohexanon.

Werden organische Lösungsmittel mitverwendet, so werden sie zweckmäßig in Mengen von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere (a), eingesetzt.

Die Reihenfolge beim Vermischen der Bestandteile (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) ist zwar nicht entscheidend, für die Praxis hat es sich jedoch bewährt, den Bestandteil (c), also den Katalysator, dem Gemisch der anderen Bestandteile zuletzt zuzusetzen.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise bei 50°C bis 150°C. Ein Vorteil bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, daß eine rasche Vernetzung schon bei niedrigen Temperaturen erzielt wird. Als Energiequellen für die Vernetzung durch Erwärmen werden vorzugsweise Öfen, z. B. Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten oder Wärmestrahlen des Infrarotbereiches verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außer durch Erwärmen auch durch Bestrahlen mit Ultraviolettlicht oder durch Bestrahlen mit UV- und IR-Licht vernetzt werden. Als Ultraviolettlicht wird üblicherweise solches mit einer Wellenlänge von 253,7 nm verwendet. Im Handel gibt es eine Vielzahl von Lampen, die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm aussenden, und die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 253,7 nm bevorzugt emittieren.

Das Auftragen von den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf die klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

Bei den klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen, die im Rahmen der Erfindung behandelt werden können, kann es sich um Oberflächen beliebiger bei Raumtemperatur und 1012 mbar (abs.) fester Stoffe handeln. Beispiele für derartige Oberflächen sind diejenigen von Papier, Holz, Kork und Kunststoffolien, z. B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder Glasfasern, keramischen Gegenständen, Glas, Metallen, mit Polyethylen beschichtetem Papier und von Pappen, einschließlich solcher aus Asbest. Bei dem vorstehend erwähnten Polyethylen kann es sich jeweils um Hoch-, Mittel- oder Niederdruck-Polyethylen handeln. Bei Papier kann es sich um minderwertige Papiersorten, wie saugfähige Papiere, einschließlich rohem, d. h. nicht mit Chemikalien und/oder polymeren

erhalten. Das lineare Copolymer besteht aus Dimethylpolysiloxanblöcken, die über  $C_{14}$ -Alkylengruppen ( $A^1$ ) verbunden sind, und weist endständige Si-gebundene 13-Tetradecenylgruppen (A) auf. Das Copolymer enthält 6 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A und  $A^1$ , bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

## Beispiel 5

252 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan (entsprechend 4,5 val  $C=C$ ) werden mit 25 mg 4-Methoxyphenol und 3 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan gemischt. Innerhalb von 2 Stunden werden bei  $100^\circ C$  unter Stickstoffatmosphäre 81 g 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan zugetropft. Nach weiteren 5 Stunden sind 99,5% der Si-gebundenen Wasserstoffatome des 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxans umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei  $100^\circ C$  und 2 hPa entfernt. Es werden 220 g eines klaren hellgelben Öls mit einer Viskosität von  $121 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ C$  und einer Jodzahl von 174 erhalten. Das Copolymer enthält Tetramethyldisiloxaneinheiten, die über cyclische Kohlenwasserstoffgruppen ( $A^1$ ,  $A^2$ ) verbunden sind und endständige Siloxaneinheiten, die Si-gebundene p-(Divinylcyclohexyl) ethylgruppen (A), aufweisen. Das Copolymer enthält 65 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A,  $A^1$  und  $A^2$ , bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

## Beispiel 6

223 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan (entsprechend 4,0 val  $C=C$ ) werden mit 25 mg 4-Methoxyphenol und 5 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan gemischt. Innerhalb von 2 Stunden werden bei  $100^\circ C$  unter Stickstoffatmosphäre 304 g eines kurzkettenigen  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans, das 1,2 g Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach einer weiteren Stunde sind 99% der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei  $100^\circ C$  und 2 hPa entfernt. Es werden 410 g eines Copolymers mit einer Viskosität von  $65 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ C$  und einer Jodzahl von 84 erhalten. Das Copolymer enthält Dimethylsiloxanblöcke mit durchschnittlich sieben Siloxaneinheiten, die über cyclische Kohlenwasserstoffgruppen ( $A^1$ ,  $A^2$ ) verbunden sind und endständige Siloxaneinheiten, die Si-gebundene  $\beta$ -(Divinylcyclohexyl)ethylgruppen (A) aufweisen. Das Copolymer enthält 30 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A,  $A^1$  und  $A^2$ , bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

## Beispiel 7

126 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan werden mit 50 mg 4-Methoxyphenol und 9 mg Platintetrachlorid gemischt. Innerhalb von ca. 10 Minuten werden bei  $100^\circ C$  unter Stickstoffatmosphäre 425 g eines Mischpolymerisats aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Hydrogenmethylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von  $94 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ C$ , das 0,047 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 24 Stunden werden bei  $100^\circ C$  und 2 hPa die flüchtigen Bestandteile entfernt. Es werden 430 g eines klaren hellgelben Öls mit einer Viskosität von  $366 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ C$  und einer Jodzahl von 17,0, das in Toluol klar löslich ist, erhalten. Gemäß dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt das Verhältnis der Gruppen  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$  zu  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  65 : 35, und das Copolymer enthält 7 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A,  $A^1$  und  $A^2$ , bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers. In dem Copolymer sind die Siloxanblöcke über die cyclischen Kohlenwasserstoffketten ( $A^1$ ,  $A^2$ ) verzweigt. Das Copolymer weist Si-gebundene  $\beta$ -(Divinylcyclohexyl)ethylgruppen (A) auf.

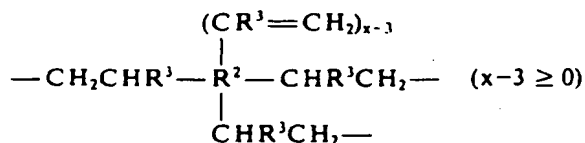
## Beispiel 8

Es werden 425 g eines Mischpolymerisats aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Hydrogenmethylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von  $94 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ C$ , das 0,047 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, mit 20,5 g 1,5-Hexadien und 4 mg Platin in Form einer Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Isopropanol gemischt. Unter Stickstoffatmosphäre wird das Gemisch 2 Stunden auf  $60^\circ C$  und 2 weiteren Stunden auf  $80^\circ C$  erwärmt. Flüchtige Bestandteile werden dann bei  $100^\circ C$  und 2 hPa (abs.) entfernt. Es wird ein klares Öl mit einer Viskosität von  $480 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ C$  erhalten. Entsprechend der Herstellung besteht das unvernetzte Copolymer aus Siloxanblöcken, die mit Si-gebundenen 5-Hexenylgruppen ( $A$ ) substituiert und über  $C_6$ -Alkylengruppen ( $A^1$ ) verbunden sind. Das Copolymer enthält ca. 3 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A und  $A^1$ , bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers. Das Copolymer besitzt eine Jodzahl von 7,7 und gemäß dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt das Verhältnis von  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$  (5-Hexenylgruppe) zu  $\text{SiCH}_2-$  (Verknüpfungspunkt von Siloxan- und Kohlenwasserstoffblock) 0,60. Das Copolymer enthält durchschnittlich mehr als eine  $C_6$ -Alkylengruppe je Molekül.

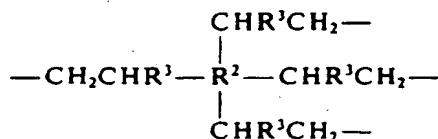
## Beispiel 9

488 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans, das 0,041 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, werden mit 13,8 g 1,5-Hexadien und 5 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen gemischt. Nach einer Stunde Erwärmen bei  $60^\circ C$  sind über 99% der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei  $100^\circ C$  und 2 hPa (abs.) entfernt. Es werden 490 g eines klaren farblosen Öls mit einer Viskosität von  $370 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ C$  erhalten. Das lineare Copolymer besteht aus Dimethylpolysiloxanblöcken, die über  $C_6$ -Alkylengruppen ( $A^1$ ) verbunden sind, und weist endständige Si-gebundene 5-Hexenylgruppen (A) auf. Das Copolymer enthält ca. 2,5 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A und  $A^1$ , bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

wobei  $R^2$ ,  $R^3$  und  $x$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
 $A^2$  einen Rest der Formel



wobei  $R^2$ ,  $R^3$  und  $x$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $R^2$  kein  
 zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, und  
 $A^3$  einen Rest der Formel



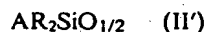
wobei  $R^2$  und  $R^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $R^2$  kein  
 zweiwertiger oder dreiwertiger Rest ist, bedeutet.

2. Alkenylgruppen aufweisende Siloxanocopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
 enthalten

(a) Siloxaneinheiten der Formel

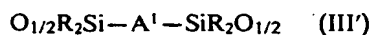


(b) je Molekül durchschnittlich mehr als eine Siloxaneinheit der Formel

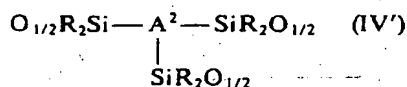


und

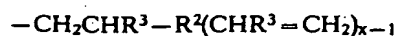
(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der  
 Formeln



und



wobei  $R$  gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18  
 Kohlenstoffatomen je Rest,  
 $A$  einen Rest der Formel

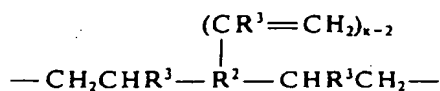


wobei  $R^2$  einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25  
 Kohlenstoffatomen je Rest,

$R^3$  ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und

$x$  2, 3 oder 4 bedeutet,

$A^1$  einen Rest der Formel



wobei  $R^2$ ,  $R^3$  und  $x$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben und  
 $A^2$  einen Rest der Formel

THIS PAGE BLANK (11SPT0)